

نقش سموم کا تدی برخوردگی تنشی آلیاژ زیرکالیوی - ۲ در محلول الکل متیلک حاوی ۰/۴ درصد حجمی اسید کلریدریک

محمد علی گلزار *

چکیده

در این تحقیق ، خوردگی و خوردگی تنشی آلیاژ زیرکالیوی - ۲ در محلول $CH_3OH/0.4\%HCl$ (موسوم به محلول پایه) بتنهایی و با درصدهای مختلفی از سموم کا تدی نظیر آرسنیک ، پلاتین و سلنیوم مورد بررسی قرار گرفت . ملاحظه گردید که ، آرسنیک و غلظتهای نسبتاً زیاد سلنیوم (زیادتر از $100ppm$) کاهش خوردگی و خوردگی تنشی را موجب می شوند . این امر ناشی از تشکیل فیلم غنی از عنا صرمزبور بر روی سطوح نمونه تشخیص داده شد . همچنین ملاحظه گردید که $25ppm$ سلنیوم و غلظتهای کم پلاتین (نظیر $25ppm$) حساسیت نسبت به خوردگی تنشی را زیادتر می کنند ، علت این پدیده به نفوذ هیدروژن در ناحیه تحت تنش در جلوی ترک بین دانه های در حال پیشروی به داخل فلز نسبت داده شد . در حالی که $25ppm$ سلنیوم اثر قابل ملاحظه ای برخوردگی از خود نشان نداد ، اضافه شدن همین مقدار پلاتین در محلول ، افزایش خوردگی را موجب گردید . بعلاوه ، افزایش غلظت پلاتین در محلول ، خوردگی را شدیداً " افزایش داد . در هر سرعت کشش ، افزایش حساسیت نسبت به خوردگی تنشی ، افزایش سرعت اشاعه ترک ، کاهش استحکام کششی و کاهش کرنش شکست را به همراه داشت . تغییرات مزبور ناشی از افزایش وسعت ناحیه شکست ترد کلیواژ درازاء کاهش وسعت منطقه شکست مکانیکی نرم دانسته شد . عامل اصلی به وجود آورنده شکست

نشریه تحقیقاتی فنی - مهندسی استقلال ، دانشگاه صنعتی اصفهان شماره ۹ اسفند ۶۹

* استادیار دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی اصفهان

تردکلیواژ ، هیدروژن جذب شده ، در ضمن انحلال آندی ، در ناحیه تحت تنش ، شناخته گردید .

مقدمه

از جمله مصارف عمده آلیاژهای زیرکونیوم (موسوم به زیرکالوی) در نیروگاه ها و صنایع هسته ای ، بعنوان روکش برای محفظه های نگهدارنده سوخت های هسته ای می باشد . همچنین در راکتورهای هسته ای که توسط آب خنک می شوند ، بعنوان روکش و یا مواد اصلی سازنده محفظه های که فعل و انفعالات هسته ای در آنها انجام می گیرند بکار گرفته می شوند . این کاربرد ، عمدتاً " ناشی از خواص ویژه آلیاژهای زیرکالوی نظیر مقاومت خوب خوردگی ، استحکام مکانیکی (از جمله استحکام خزشی) کافی ، شکل پذیری ، قابلیت هدایت حرارتی زیاد و از همه مهمتر ، سازگاری با سوخت های هسته ای ، سردکننده ها و کندانسره ها می باشد . مورد آخر ، مستقیماً " ناشی از خاصیت جذب نوترون بسیار کم این آلیاژها می باشد .

محیط هایی که موجب خوردگی تنشی زیرکونیوم و آلیاژهای آن می گردند توسط Cox مورد جمع بندی قرار گرفته [۳]-[۱] و گزارش شده است که ، عامل اصلی خوردگی تنشی آلیاژهای زیرکالوی ، جذب اجزاء فعال از محیط درنواحی تحت تنش می باشد . از سوی دیگر ، Elayaperumal و همکارانش [۴] و [۵] با تکیه بر نتایج حاصل از آزمایشات الکتروشیمیایی خود که بر روی زیرکالوی ۲- انجام داده نتیجه گرفته اند که ، در محیط CH_3OH/I_2 جذب اجزاء فعال در محیط تحت تنش و در محیط CH_3OH/HCl ، انحلال آندی تشدید شده توسط تنش عامل اصلی خوردگی تنشی این آلیاژ می باشد . مطالعات خوردگی تنشی زیرکالوی ۲- در محلول CH_3OH/HCl که توسط Majumdar و همکاران او [۶] و [۷] انجام گرفته است نشان می دهد که ، سطوح مقطع شکست این نمونه ها شامل خوردگی بین دانه ای و شکست کلیواژ می باشد .

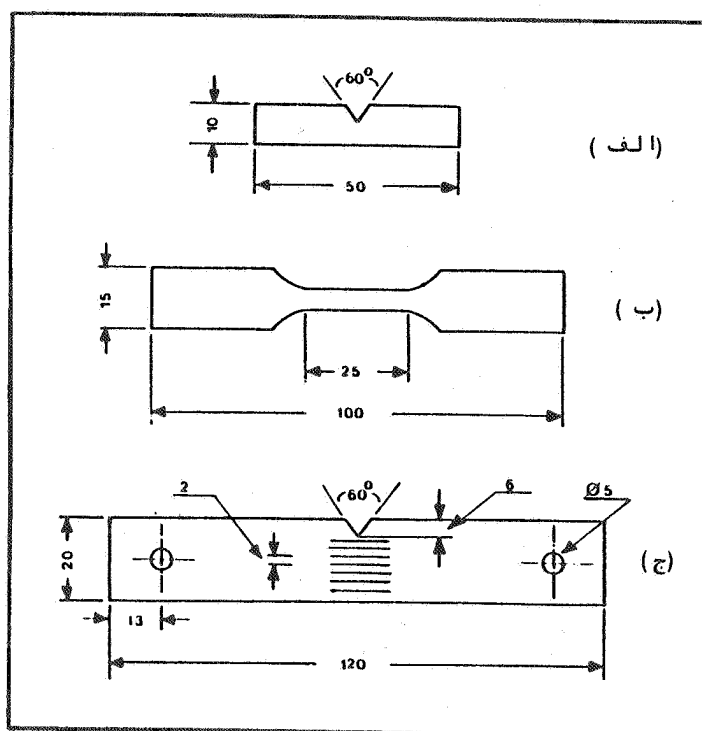
نتایج ارائه شده توسط Majumdar و همکاران او [۶] و [۷] و همچنین تحقیقات مشابه دیگر [۱۰] - [۸] بیانگر نقش احتمالی هیـدروژن در شکست ترد کلیواژ و عدم مشارکت آن در خوردگی بین دانه‌ای می‌باشد. هدف از این تحقیق عبارتست از: روشن و مشخص نمودن نقش و جایگاه هیدروژن اتمی در مکانیزم خوردگی تنشی آلیاژ زیرکالوی ۲- برای این منظور، از سموم کا تدی مختلف نظیر آرسنیک، پلاتین و سلنیوم کمک گرفته شده است. گفته می‌شود [۱۱] و [۱۲] که، حضور این عناصر در محیط خورنده موجب می‌شود که، در ضمن انحلال آندی، هیـدروژن اتمی بیشتری توسط فلز جذب شود.

روش آزمایش

در این تحقیق، سه نوع نمونه (شکل ۱) ساخته شده از ورقه‌های زیرکالوی ۲- به ضخامت ۱/۵ میلیمتر و ترکیب شیمیائی زیرمورد استفاده قرار گرفت.

نوع عنصر:	قلع	آهن	کرم	نیکل	زیرکونیم
درصد وزنی:	۱/۵	۵/۱۵	۵/۱	۵/۵۵	بقیه

نمونه‌های نوع ۱- الف برای اندازه‌گیری کاهش وزن و عمق نفوذ در خوردگی بین دانه‌ای، نمونه‌های نوع ۱- ب برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی و کرنش شکست و نمونه‌های نوع ۱- ج برای اندازه‌گیری سرعت اشاعه ترک بکار گرفته شدند. ابعاد و مشخصات هر یک از نمونه‌ها در شکل ۱ مشخص شده‌اند. تمامی نمونه‌ها در کوره خلا بادمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت آنیل شده، سپس تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد در کوره سرد و آنگاه تادمای اتاق در هوا سرد شدند. خواص مکانیکی چنین نمونه‌هایی عبارت بودند از: استحکام کششی ۴۰۰ نیوتن بر میلی‌متر مربع، کرنش شکست ۳۵ درصد و سختی ۲۲۴ ویکرز، ساختار میکروسکوپی نمونه‌های مزبور شامل دانه‌های ریـز



شکل ۱: انواع نمونه‌های مورد استفاده، ابعاد و مشخصات آنها.

(۲۵ تا ۲۵ میکرون) هم محور آلفا بود .

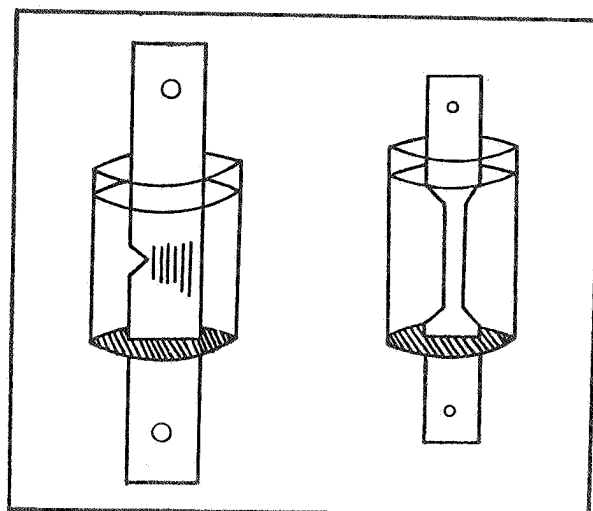
پس از عملیات آنیل ، ابتدا نمونه‌ها در استون گریس زدائی شده و بعد در محلولی از ۵ درصد حجمی اسید فلوئیدریک در آب مقطر اسید شوئی ، آنگاه با آب مقطر و سپس با الکل شسته ، خشک شده و تا زمان آزمایش در دیسکا تورنگهداشته شدند . زمان اسید شوئی حداکثر ۶۰ ثانیه انتخاب شد و با استفاده از نیتروژن مایع ، درجه حرارت محلول در حدود ۲۵ درجه سانتیگراد حفظ گردید .

از آزمایش غوطه وری برای بررسی اثرات ترکیب شیمیائی

محلول وزمان برروی رفتار خوردگی آلیاژ زیرکالوی ۲- استفاده شد. برای این منظور، به تعداد موردنیاز از نمونه‌های نوع ۱- الف انتخاب و پس از اندازه‌گیری دقیق وزن و مساحت، در محلول موردنظر غوطه‌ور شدند. پس از گذشت زمانهای ازپیش تعیین شده، نمونه‌های مزبور از محلول خارج و مجدداً " وزن شده، آنگاه توسط دستگاه کشش در هوا شکسته شدند. با استفاده از وزن‌های اولیه و ثانویه و مساحت نمونه‌ها، کاهش وزن برای واحد سطح بر حسب نینوگرم بر میلیمتر مربع ($ng\ mm^{-2}$) محاسبه گردید و سطوح مقطع شکست توسط میکروسکوپیهای نوری و الکترونی مورد بررسی قرار گرفته، حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای مشخص گردید.

کلیه آزمایشات خوردگی تنش‌ی توسط دستگاه کشش ساخته شده بر اساس طرح اولیه ارائه گشته توسط payer و همکاران او [۱۳] انجام گرفت. برای این منظور هر یک از نمونه‌های کشش (شکل ۱- ب) و یا تک‌شیار (شکل ۱- ج) که قرار بود آزمایش شوند، مطابق شکل ۲ در داخل یک ظرف شیشه‌ای استوانه‌ای قرار داده و محلول شیمیائی مورد نظر در داخل آن ریخته شد. همچنین، به منظور متمرکز کردن تاثیر محلول خورنده بر روی طول مفید نمونه‌های کشش و یا در انتهای شیار ایجاد شده بر روی نمونه‌های تک‌شیار، بجز طول مفید نمونه‌های کشش و فاصله‌ای در حدود ۲ میلیمتر در طرفین شیار موجود بر روی نمونه‌های تک‌شیار، بقیه نواحی نمونه‌ها توسط لاک ضد اسید پوشانیده شد.

استحکام کششی و کرنش شکست مستقیماً " توسط نمودارهای تنش-کرنش رسم شده محاسبه گردید. برای اندازه‌گیری سرعت پیشرفت ترک از خطوط موازی که در امتداد انتهای شیار نمونه‌های نوع ۱- ج بـه فواصل ۲ میلیمتر از یکدیگر ایجاد شده بود کمک گرفته شد. برای این منظور، اشاعه ترک خوردگی تنش‌ی که در انتهای شیار به وجود آمده بود، همچنین چگونگی پیشرفت آن توسط تلسکوپ نوری دقیقاً " دنبال گردید. زمان لازم برای پیشرفت یک ترک منحصربه‌فرد در فاصله‌ای



شکل ۲: نحوه قرار دادن نمونه‌های خوردگی تنشی در ظروف شیشه‌ای حاوی محلول مورد نظر

در حدود ۸ میلیمتر اندازه گرفته شد و بدین وسیله سرعت اشاعه ترک محاسبه گردید. بطور کلی، هریک از اعداد و ارقام مربوط به نتایج ارائه شده در این تحقیق، میانگین نتایج به دست آمده از حداقل ۲ الی ۳ آزمایش می باشد.

محلول شیمیائی پایه که مورد استفاده قرار گرفت، عبارت بود از الکل متیلیک حاوی ۰/۴ درصد حجمی اسید کلریدریک غلیظ (۳۵ درصد وزنی). این محلول براساس نتایج به دست آمده از آزمایشات قبلی [۷] و [۸] انتخاب گردید. محلولهای حاوی سموم کاتدی آرسنیک، پلاتین و سلنیوم با اضافه کردن به ترتیب ترکیبات آرسنیت سدیم، اسید کلروپلاتینیک و دی اکسید سلنیوم به محلول پایه تهیه گردید. بررسی و مطالعه سطوح مقطع شکست توسط میکروسکوپهای نوری و الکترونی انجام گرفت.

نتایج

الف- اندازه گیری کاهش وزن

نتایج به دست آمده از اندازه گیری کاهش وزن به کمک آزمایشات غوطه وری در جدول ۱ الی ۳ خلاصه شده است. در این رابطه، اثر زمان غوطه وری و نوع و غلظت سموم کاتدی آرسنیک، پلاتین و سلنیوم به ترتیب در جدول ۱، ۲ و ۳ همراه با نتایج مربوط به محلول پایه ارائه گردیده است.

جدول ۱: اثر زمان و غلظت آرسنیک در محلول پایه بر کاهش وزن - نینوگرم بر میلیمتر مربع (ng/mm^2)

غلظت آرسنیک (ppm)	زمان غوطه وری - ساعت					
	۱۲۰	۹۶	۷۲	۴۸	۲۴	۰
۱۳۰۰	۱۰۰۰	۷۶۰	۴۵۰	۲۲۰	۰	
۸۱۶	۶۶۳	۵۲۷	۳۵۱	۱۷۰	۲۵	
۳۲۱	۲۵۶	۲۱۶	۱۴۴	۸۰	۱۰۰	
۹۲	۷۱	۶۵	۴۰	۳۴	۵۰۰	
۴۱	۳۹	۳۲	۲۰	۱۳	۱۰۰۰	

همانگونه که ملاحظه می گردد، بطور کلی در رابطه با تمامی محلولهای مورد آزمایش با گذشت زمان غوطه وری، کاهش وزن افزایش یافته است. معینا، تا اثر زمان غوطه وری در محلولهای مختلف متفاوت می باشد. از سوی دیگر ملاحظه می شود که تاثیر جزء اضافه شده به محلول و همچنین افزایش غلظت آن بر کاهش وزن شدیداً بستگی به نوع جزء اضافه شده دارد. اضافه شدن آرسنیک و افزایش غلظت آن در محلول پایه موجب افت کاهش وزن شده (جدول ۱) در حالی که، حضور

جدول ۲: اثر زمان و غلظت پلاتین در محلول پایه بر کاهش وزن نینوگرم
بر میلیمتر مربع (ng/mm^2)

غلظت پلاتین (ppm)	زمان غوطه‌وری - ساعت				
	۱	۲	۵	۱۰	۲۴
۰	—	—	۱۳۵	۱۷۵	۲۲۰
۲۵	۹	۳۰	۱۹۰	۲۹۰	۵۷۲
۱۰۰	۱۷	۶۸	۳۷۰	۵۳۰	۹۸۰
۵۰۰	۳۹	۱۱۷	۴۱۱	۷۶۰	۱۰۵۴
۱۰۰۰	۵۵	۱۶۰	۴۷۵	۷۸۰	۱۰۹۰

جدول ۳: اثر زمان و غلظت سلسنیوم در محلول پایه بر کاهش وزن نینوگرم
بر میلیمتر مربع (ng/mm^2)

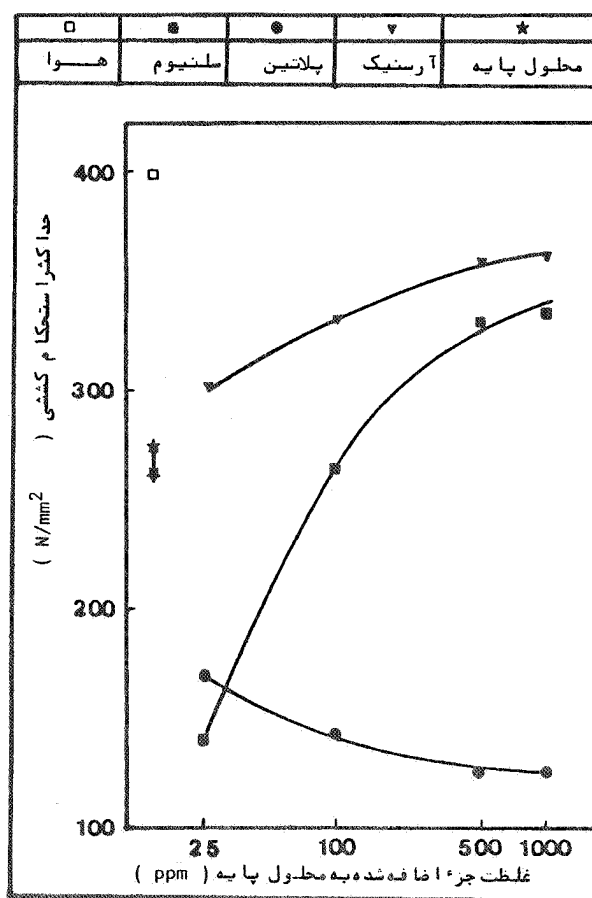
غلظت سلسنیوم (ppm)	زمان غوطه‌وری - ساعت				
	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶	۱۲۰
۰	۲۲۰	۴۵۰	۷۶۰	۱۰۰۰	۱۳۰۰
۲۵	۲۳۵	۵۰۸	۸۵۰	۱۰۴۵	۱۲۴۰
۵۰	۲۱۸	۴۷۰	۷۸۰	۹۸۰	۱۱۸۰
۱۰۰	۲۲۴	۴۳۵	۷۷۸	۹۹۵	۱۰۹۵
۲۰۰	۱۷۰	۳۶۷	۶۰۱	۷۴۵	۸۰۳
۵۰۰	۹۰	۱۷۰	۳۴۵	۳۹۰	۴۰۲
۱۰۰۰	۳۸	۵۴	۶۲	۷۰	۸۱

پلاتین در محلول و افزایش غلظت آن کاهش وزن را زیادتر می کند (جدول ۲). اضافه شدن مقادیر کم سلیوم ($25-50 \text{ ppm}$) اثرچندان قابل توجهی بر کاهش وزن نداشته، درحالی که افزایش غلظت آن بیشتر از حدود $100-200 \text{ ppm}$ موجب افت شدید کاهش وزن می گردد. نکته قابل توجه در رابطه با نمونه های غوطه ور شده در محلول های حاوی سموم کاتدی آرسنیک، پلاتین و سلیوم، رسوبات آنها بر روی نمونه های مورد آزمایش می باشد. در محلول های حاوی غلظت بالایی از سموم کاتدی مزبور (بیشتر از 500 ppm) این رسوبات خیلی سریع تشکیل شده، درحالی که در محلول های حاوی غلظت کم (کمتر از 50 ppm) تشکیل این رسوبات نیاز به زمان طولانی دارد. بعلاوه، تشکیل رسوبات آرسنیک بمراتب سریع تر و شدیدتر از تشکیل رسوبات سلیوم ملاحظه گردید. از سوی دیگر، تشکیل رسوبات پلاتین همراه با خوردگی شدید و تجمع محصولات خوردگی بر روی سطوح نمونه ها مشاهده گردید.

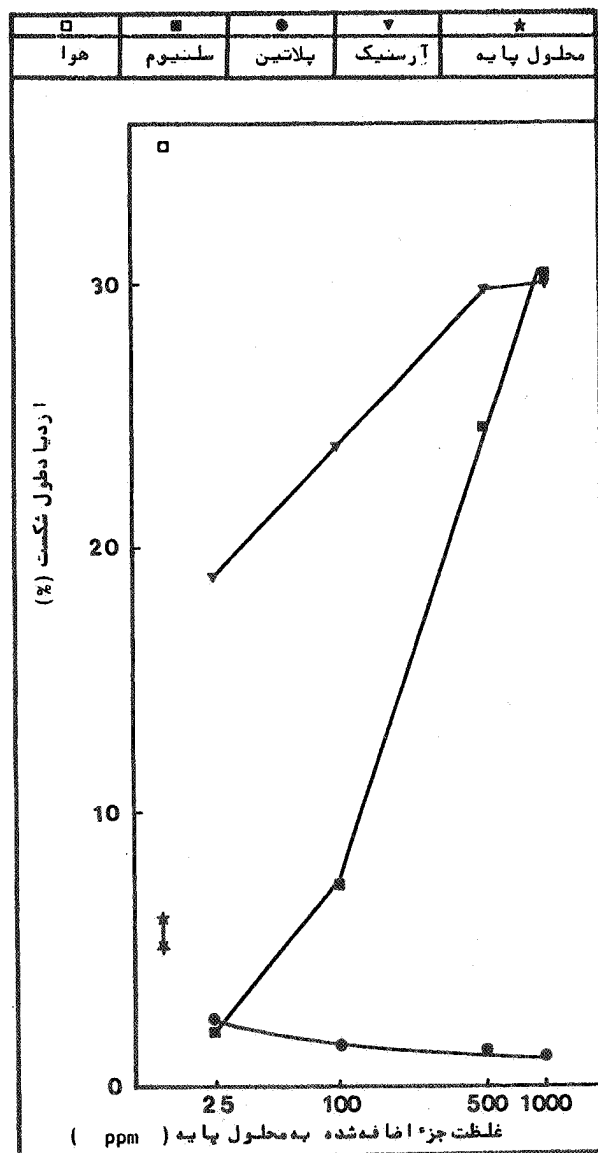
ب- اندازه گیری خواص مکانیکی

نتایج به دست آمده از آزمایشات انجام گرفته به منظور بررسی اثرات نوع و غلظت جزء اضافه شده به محلول پایه بر استحکام کشش و کرنش شکست به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ ارائه گردیده اند. آزمایشات مزبور بر روی نمونه های کشش نشان داده شده در شکل ۱ (نمونه نوع ۱ - ب) انجام گرفته اند. سرعت کشش مورد استفاده برای این منظور $3/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه انتخاب گردید. این امر با عنایت به نتایج به دست آمده از مطالعات قبلی [۷] و [۸] انجام پذیرفت. در شکل های مزبور، نتایج به دست آمده از انجام آزمایشات کشش در هوا و محلول پایه نیز نشان داده شده اند.

همانگونه که ملاحظه می شود، حضور آرسنیک در محلول پایه و اضافه شدن غلظت آن افزایش استحکام کششی و کرنش شکست را موجب می شود. در رابطه با 25 ppm آرسنیک (که حداقل مقدار اضافه شده



شکل ۳: تاثير غلظت سموم کاتدی اضافه شده به محلول پایه بر استحکام کشش ، سرعت کشش : $10^{-2} \times 3/3$ میکرون بر ثانیه



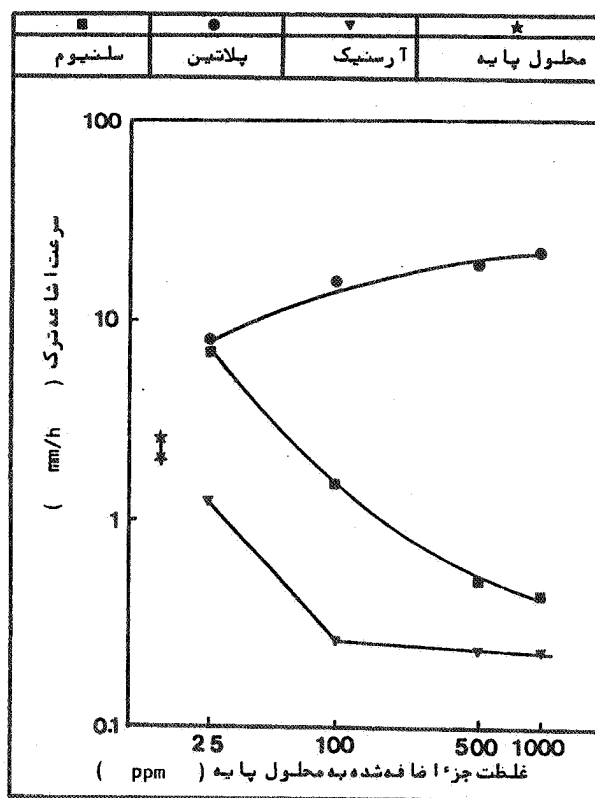
شکل ۴ : تا شیر غلظت سموم کا تدی اضافه شده با محلول پایه برگزینش شکست.
سرعت کشش : $2/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه

این جزء به محلول است) استحکام کشش از ۲۷۰ به ۳۰۰ نیوتن بر میلیمتر مربع و کرنش شکست از ۵/۵ به ۱۹ درصد افزایش یافته است. برخلاف آرسنیک، با اضافه شدن 25ppm پلاتین به محلول پایه، استحکام کششی از ۲۷۰ به ۱۷۰ نیوتن بر میلیمتر مربع و کرنش شکست از ۵/۵ به ۲/۵ درصد کاهش می یابد. همچنین با اضافه شدن غلظت پلاتین در محلول، استحکام کششی و کرنش شکست مرتباً "کاهش می یابد. این کاهش با افزایش میزان پلاتین بیشتر از 500ppm چندان محسوس نمی باشد. برخلاف روند تقریباً "یکنواخت اثرات آرسنیک و پلاتین بر خواص مکانیکی، چگونگی تاثیر سلیوم بر این خواص شدیداً "بستگی به غلظت آن در محلول دارد. همانگونه که مشاهده می گردد، مشابه با پلاتین، اضافه شدن 25ppm سلیوم به محلول موجب کاهش استحکام کششی و کرنش شکست می گردد (استحکام کشش از ۲۷۰ به ۱۳۷ نیوتن بر میلیمتر مربع و کرنش شکست از ۵/۵ به ۲ درصد افت می یابد). در حالی که اضافه شدن غلظت سلیوم در محلول، استحکام کششی و کرنش شکست را مجدداً "افزایش داده به سمت مقادیر مربوط به محلول حاوی آرسنیک متمایل می نماید.

ج - سرعت پیشرفت ترک

نتایج حاصل از اندازه گیری سرعت اشاعه ترک در محلول پایه و همچنین در حضور سموم کاتدی آرسنیک، پلاتین و سلیوم در شکل ۵ ارائه گردیده اند. برای این منظور از نمونه های شکل ۱ج و سرعت کشش $3/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه که براساس نتایج حاصل از تحقیقات قبلی [۷] و [۸] انتخاب گردید استفاده شده است.

همانگونه که ملاحظه می شود، اضافه شدن آرسنیک به محلول پایه و افزایش غلظت آن، سرعت پیشرفت ترک را کاهش داده، در حالی که حضور پلاتین در محلول و افزایش غلظت آن، افزایش سرعت اشاعه ترک را موجب گردیده است.



شکل ۵: تاثیر غلظت سموم کاتدی اضافه شده به محلول پایه بر سرعت

اشاعه ترک : سرعت کشش ، $3/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه

بعنوان مثال ، با اضافه شدن 25 ppm آرسنیک و یا پلاتین به محلول

پایه ، سرعت اشاعه ترک از حدود ۲/۳ به ترتیب به ۱/۲ و ۸ میلی متر در

ساعت تغییر می کند. کاهش و یا افزایش سرعت پیشرفت ترک با اضافه شدن غلظت عناصر به ترتیب آرسنیک و پلاتین بیشتر از 500ppm چندان قابل ملاحظه نمی باشد. مشابه با خواص مکانیکی، در اینجا نیز نقش سلنیوم در رابطه با سرعت اشاعه ترک بستگی به غلظت آن در محلول دارد. همانند پلاتین با اضافه شدن 25ppm سلنیوم به محلول، سرعت اشاعه ترک افزایش می یابد (از $2/3$ به 7 میلیمتر در ساعت). در حالی که افزایش بیشتر غلظت سلنیوم در محلول، مشابه آرسنیک، کاهش سرعت پیشرفت ترک را موجب خواهد شد.

د. تا شیر سرعت کششی بر خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمایشات انجام گرفته در رابطه با بررسی تاثیر سرعت کشش بر استحکام کششی و کرنش شکست در محلول پایه و همچنین محلول پایه حاوی 25ppm از سموم کاتدی مختلف به ترتیب در شکل های ۶ و ۷ ارائه گردیده اند.

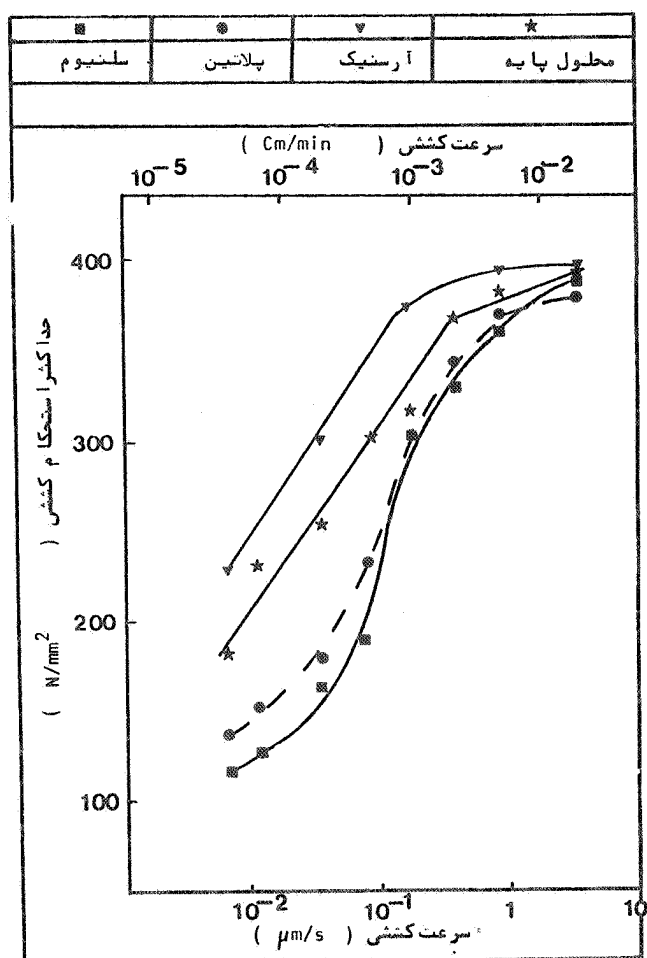
همانگونه که ملاحظه می گردد، در تمام سرعت های کشش، اضافه شدن 25ppm آرسنیک به محلول پایه موجب افزایش استحکام کششی و کرنش شکست می گردد. در حالی که، حضور همین مقدار پلاتین و یا سلنیوم در محلول پایه استحکام کششی و کرنش شکست را در تمام سرعت های کشش کاهش می دهد. همچنین ملاحظه می گردد که، در سرعت های کشش پائین، سلنیوم در مقایسه با پلاتین تاثیر بیشتری بر کاهش استحکام کششی و کرنش شکست از خود نشان می دهد، در حالی که، در سرعت های کشش بالا، تاثیر پلاتین تا حدودی شدیدتر می باشد.

هـ. تا شیر سرعت کشش بر سرعت اشاعه ترک

نتایج حاصل از اندازه گیری سرعت پیشرفت ترک تحت تاثیر سرعت های کشش مختلف در محلول پایه و محلول پایه حاوی 25ppm از سموم کاتدی مختلف در شکل ۸ ارائه گردیده اند.

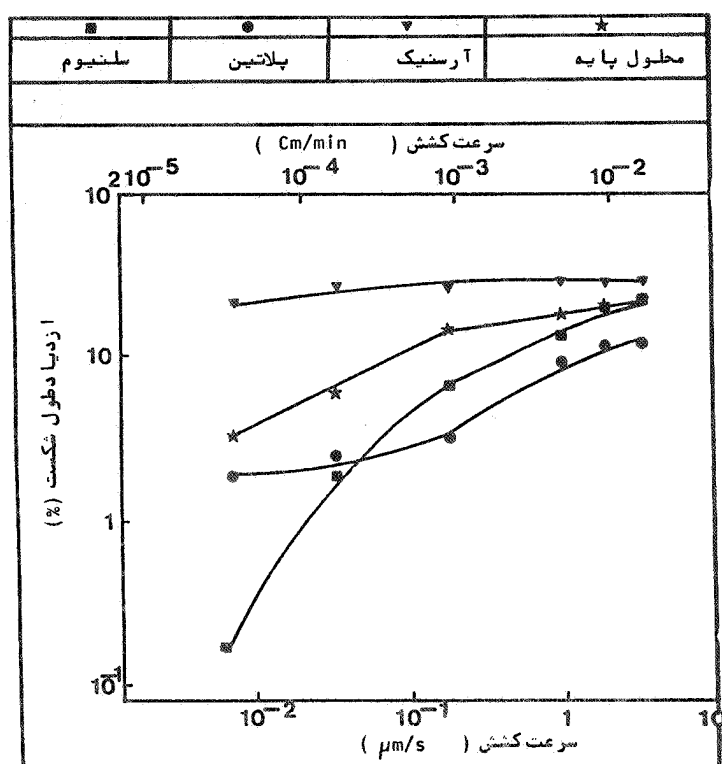
همانگونه که ملاحظه می گردد، در حالی که در سرعت های کشش متوسط و زیاد حداکثر سرعت اشاعه ترک مربوط به محلول پایه حاوی

25ppm پلاتین بوده، حداقل سرعت پیشرفت ترک در تمام سرعت‌های کشش مربوط به محلول پایه حاوی همین مقدار آرسنیک می باشد. در رابطه با سلیوم، مشاهده می گردد که، در سرعت‌های کشش بالا افزایش سرعت پیشرفت ترک ناشی از حضور 25ppm سلیوم در محلول پایه چندان محسوس نمی باشد.



شکل ۶: تاثیر سرعت کشش و نوع سموم کاتدی (غلظت 25ppm) اضافه شده به محلول پایه بر استحکام کششی

معینا ، با کاهش سرعت کشش ، نقش سلیوم برافزایش سرعت اشاعه ترک کا ملا" مشهودمی باشد : بطوری که ملاحظه می شود ، با کاهش سرعت کشش و نزدیک شدن به حدپائینی سرعتهای کشش استفاده

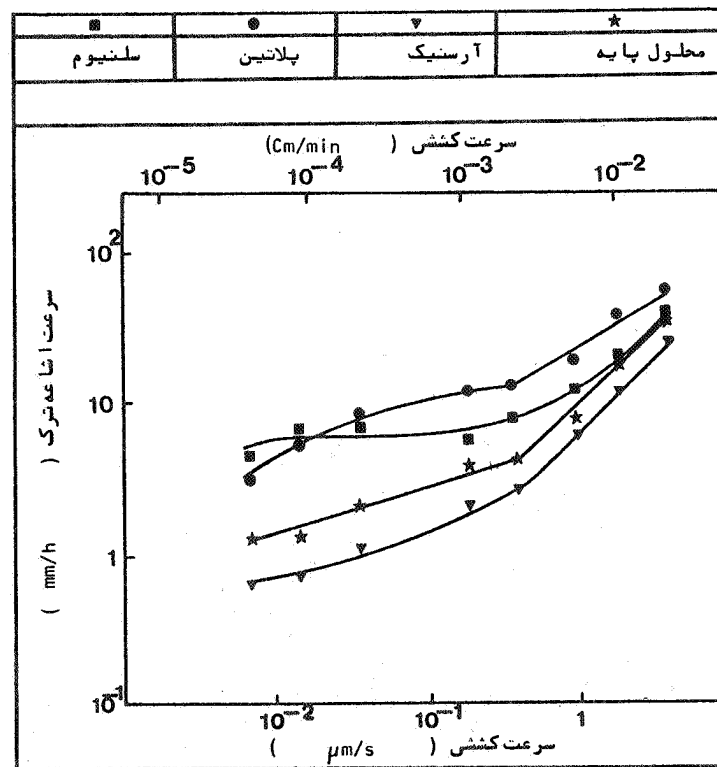


شکل ۷ : تأثیر سرعت کشش و نوع سموم کا تدی (غلظت 25ppm)

اضافه شده به محلول پایه پرکرنش شکست .

شده ، آهنگ کاهش سرعت اشاعه ترک در محلول پایه حاوی 25ppm سلیوم مرتباً " کم شده و در نهایت تقریباً " مستقل از سرعت کشش باقی می ماند . در حالی که ، آهنگ کاهش سرعت

اشاعه ترک در نمونه‌های آزمون‌شده در محلول پایه حاوی 25 ppm پلاتین در سرعت‌های کشش خیلی کم (در حدود 0.01 میکرون بر ثانیه) افزایش می‌یابد. این امر موجب می‌شود که، در سرعت‌های کشش خیلی کم سرعت اشاعه ترک در حضور 25 ppm سلنیوم بیشتر از سرعت پیشرفت ترک در حضور 25 ppm پلاتین باشد.

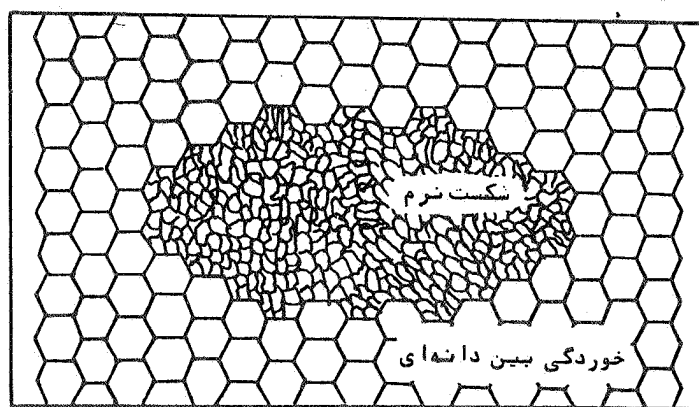


شکل ۸ : تأثیر سرعت کشش و نوع سموم کا تدی (غلظت 25 ppm)
اضافه شده به محلول پایه بر سرعت اشاعه ترک .

ی - بررسی ساختار میکروسکوپی سطوح مقطع شکست

۱ - نمونه‌های آزمایش غوطه‌وری

کلیه نمونه‌های مورد استفاده در آزمایشات غوطه‌ورسازی پس از اندازه‌گیری کاهش وزن توسط دستگاه کشش شکسته و سطوح مقطع شکست آنها مورد بررسی و مطالعه میکروسکوپی قرار داده شدند. نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی فوق‌بیانگر خوردگی بین دانه‌ای در نواحی خارجی یا لبه‌های نمونه‌ها و شکست مکانیکی نرم در بقیه قسمت‌های آنها می‌باشد. چگونگی توزیع خوردگی بین دانه‌ای و شکست مکانیکی نرم در سطح مقطع شکست این نمونه‌ها بطور شماتیک در شکل ۹ نشان داده شده است. همچنین، تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع شکست نمونه‌های مزبور شامل خوردگی بین دانه‌ای و شکست مکانیکی نرم، در شکل ۱۰ ارائه گردیده است.



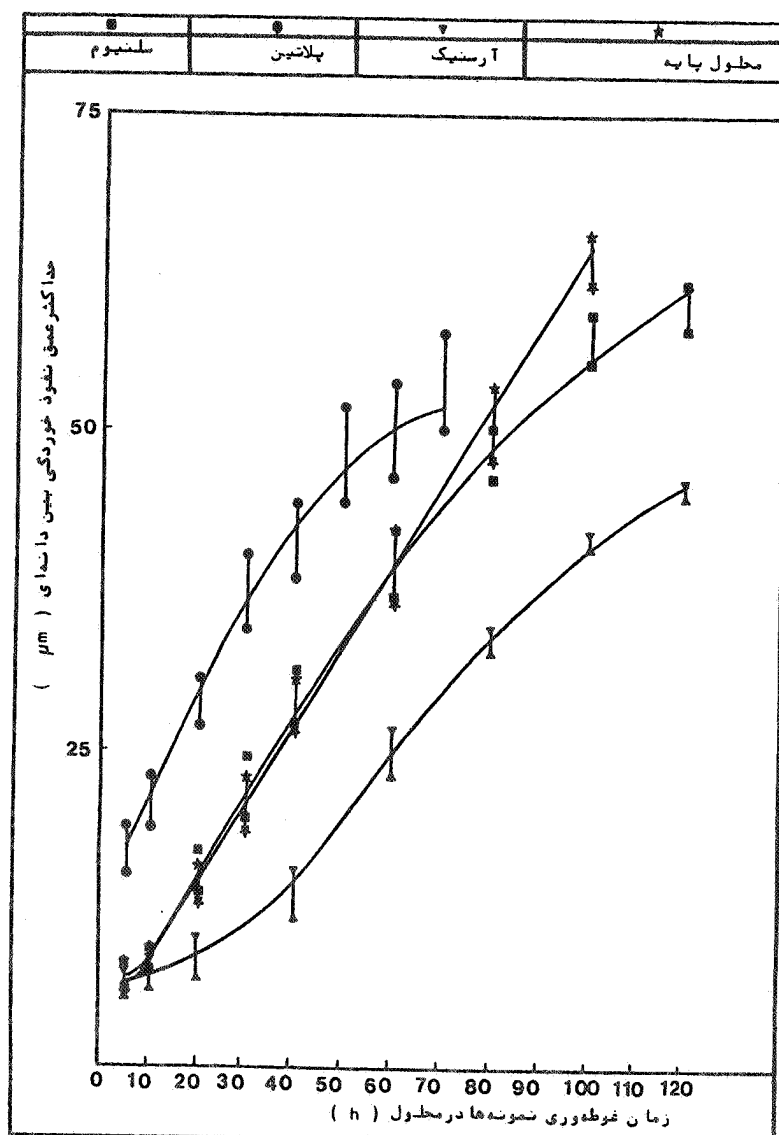
شکل ۹: نمایش شماتیک چگونگی توزیع خوردگی بین دانه‌ای مکانیکی نرم در سطح مقطع شکست نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول.



شکل ۱۰ : تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع شکست نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول، شامل خوردگی بین دانه‌ای در کناره‌ها و شکست مکانیکی نرم در بقیه نمونه .

حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای در کلیه نمونه‌ها اندازه گرفته شد . نتایج حاصل از این اندازه‌گیری که تاثیر زمان غوطه‌وری و غلظت جزء اضافه شده به محلول بر حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای را نشان می‌دهد، همراه با نتایج مربوط به محلول پایه به ترتیب در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ ارائه گردیده است .

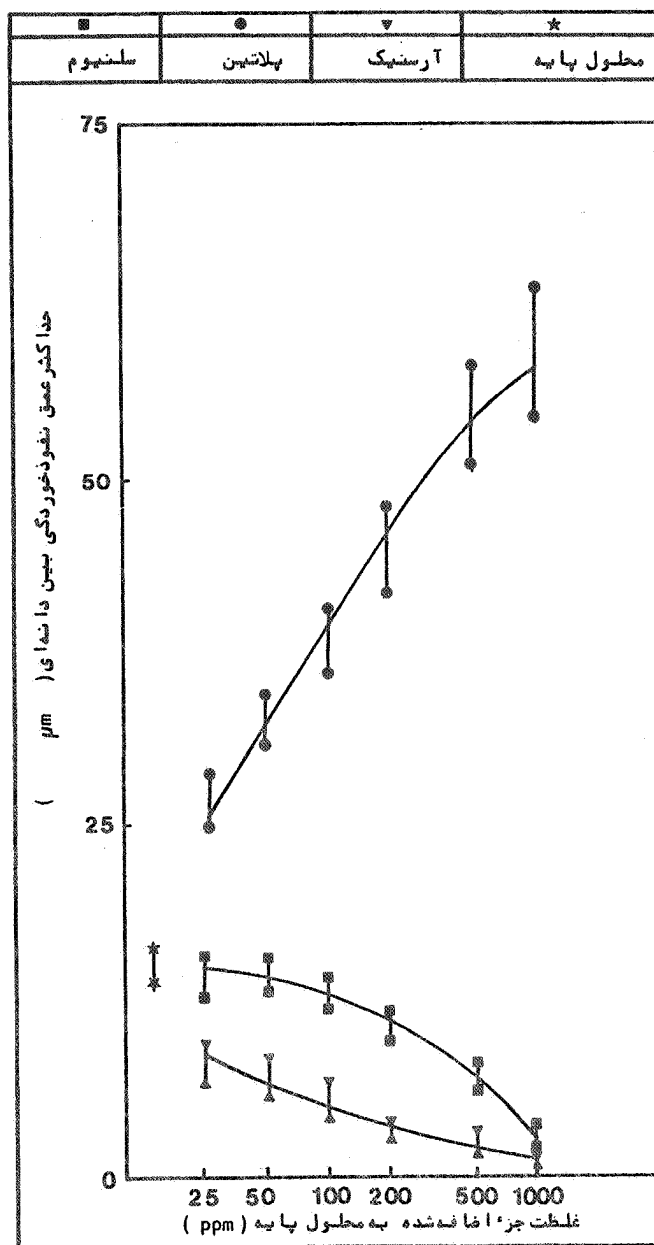
همانگونه که از شکل ۱۱ ملاحظه می‌گردد، بدون توجه به نوع محیط مورد استفاده با افزایش زمان غوطه‌وری حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای افزایش می‌یابد . همچنین ، افزایش 25ppm آرسنیک به محلول پایه موجب کاهش حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای می‌شود . از سوی دیگر، حضور 25ppm پلاتین در محلول پایه ، حداکثر



شکل ۱۱ : تأثیر زمان غوطه‌وری بر حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای در محلول پایه و محلول پایه حاوی ۲۵ ppm از سموم کا تدی مختلف.

عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای را افزایش می‌دهد. این افزایش در زمانهای کوتاه غوطه‌وری مشهودتر از زمانهای زیاد می‌باشد، درحالی که کاهش حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای ناشی از اضافه شدن 25ppm آرسنیک به محلول پایه در زمانهای زیاد مشهودتر خواهد بود. در رابطه با سلینیوم دیده می‌شود که، اضافه کردن 25ppm سلینیوم به محلول پایه اثرچندان قابل ملاحظه‌ای بر حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای نخواهد داشت. درعین حال ملاحظه می‌شود که، در زمانهای نسبتاً " طولانی (بیشتر از ۸ ساعت) حضور 25ppm سلینیوم در محلول، حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای را تا حدودی کاهش می‌دهد.

اثر غلظت سموم کا تدی بر حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای در شکل ۱۲ ارائه شده است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، حضور و افزایش غلظت آرسنیک موجب کاهش حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای می‌شود. از سوی دیگر، اضافه شدن و افزایش غلظت پلاتین، افزایش شدید حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای را به همراه خواهد داشت. در رابطه با سلینیوم، دیده می‌شود که، تا حدود 100ppm سلینیوم اضافه شده به محلول، حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای کاهش مختصری از خود نشان می‌دهد. درحالی که با اضافه شدن غلظت سلینیوم بیشتر از 1000ppm به سمت حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای در محلولهای حاوی آرسنیک (بیشتر از 1000ppm) میل می‌کند. نکته قابل توجه در رابطه با نمونه‌های آزمایشات غوطه‌وری تشکیل فیلم و یا رسوبات غنی از سموم کا تدی موجود در محلول بر روی سطوح نمونه‌ها می‌باشد. تشکیل و ضخامت فیلم مزبور، همچنین چسبندگی آن شدیداً بستگی به نوع و غلظت جزء اضافه شده به محلول و زمان غوطه‌وری دارد. بدین صورت که، در محلولهای حاوی آرسنیک فیلم مزبور از بیشترین چسبندگی برخوردار بوده و حتی در غلظتهای کم (25ppm) وزمانهای کوتاه آزمایش (24 ساعت) نیز مشاهده گردید. در محلولهای حاوی پلاتین، فیلم مزبور که همراه با محصولات خوردگی و ذرات فلزی جدا شده



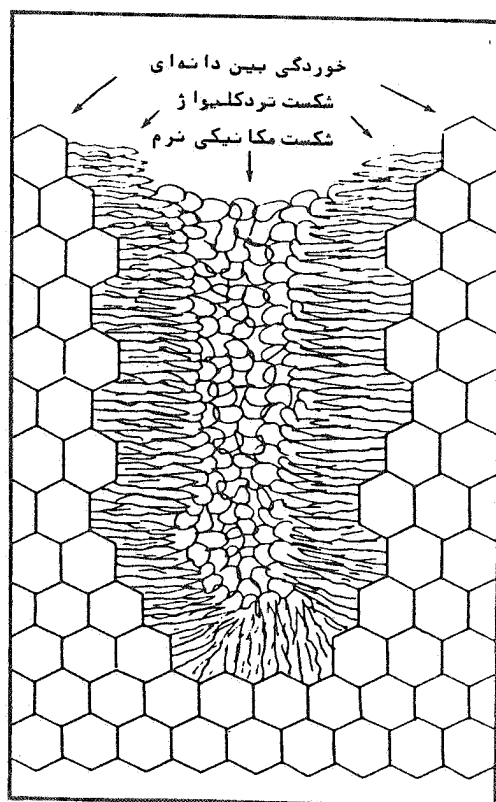
شکل ۱۲ : تأثیر غلظت سموم کاتدی مختلف در محلول پایه بر حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای ، زمان غوطه‌وری ۲۰ ساعت ،

از سطح نمونه بوده (مخصوصاً در غلظت‌های زیاد) از چسبندگی کمی برخوردار بوده، بنحوی که جداسازی قسمت عمده‌ای از آن از روی سطوح نمونه به سادگی امکان‌پذیر بود. در محلول‌های حاوی سلیوم، فیلم مزبور فقط در غلظت‌های زیاد (بیشتر از 200ppm) و یا زمان‌های طولانی (بیشتر از ۱۲۰ ساعت) تشکیل شد. بعلاوه، ملاحظه گردید که امکان تشکیل رسوبات مزبور در غلظت‌های زیاد و زمان‌های کوتاه بمراتب بیشتر از زمان‌های طولانی ولی غلظت‌های کم می‌باشد. قسمت عمده رسوبات مزبور به سادگی از سطوح فلز جدا شده و وارد محلول می‌شوند.

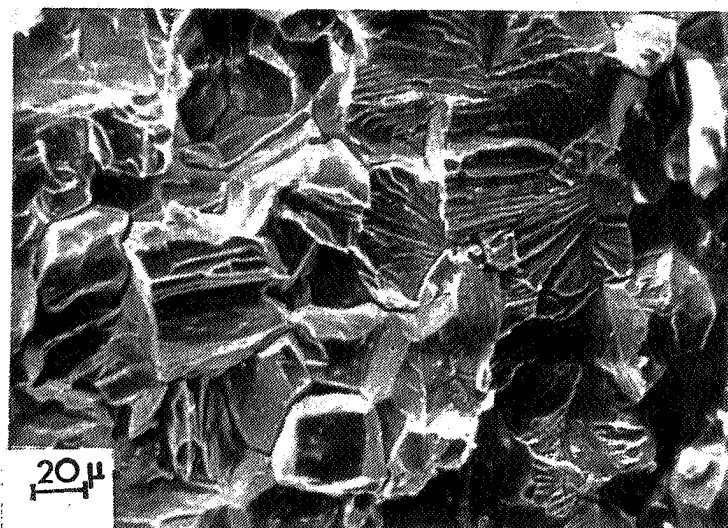
۲- نمونه‌های خوردگی تنشی

بطور کلی، سطوح مقطع شکست نمونه‌های آزمایش شده تحت شرایط خوردگی تنشی شامل سه ناحیه بصورت زیر بودند: یک ناحیه بین‌دانه‌ای خارجی در لبه‌ها، یک ناحیه شکست مکانیکی نرم (بصورت میان‌دانه‌ای) در مرکز و یک ناحیه شکست میان‌دانه‌ای ترد بصورت کلیواژ در حدها صل دونه‌ای مزبور. چگونگی توزیع و موقعیت هریک از نواحی فوق بطور شماتیک در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همچنین، مثالی از ساختار میکروسکوپی سطح مقطع شکست که شامل سه ناحیه مزبور باشد در شکل ۱۴ نشان داده شده است. وجود هریک از نواحی فوق بر روی سطح مقطع شکست و همچنین وسعت آن شدیداً بستگی به سرعت کشش و نوع محیط مورد آزمایش دارد. در رابطه با نقش سرعت کشش می‌توان گفت که، بطور کلی در یک محیط مشخص که امکان خوردگی تنشی وجود داشته باشد، هر چه سرعت کشش کاهش یابد، از وسعت ناحیه شکست مکانیکی نرم (A_D) در مغز نمونه کاسته شده و در عوض بروسعت نواحی خوردگی بین‌دانه‌ای در لبه‌ها (A_I) و شکست ترد کلیواژ (A_C) افزوده می‌شود. شایان ذکر است که، نسبت مساحت منطقه اشغال شده توسط شکست ترد کلیواژ به مساحت ناحیه خوردگی بین‌دانه‌ای، یعنی A_C/A_I نیز تابعی از سرعت کشش می‌باشد. بدین صورت که، با کاهش سرعت کشش نسبت A_C/A_I

افزایش می یا بدو برعکس با افزایش سرعت کشش این نسبت کاهش خواهد یافت. بعنوان مثال، در رابطه با محلول پایه، برای سرعتهای کشش بیشتر از $3/3 \times 10^{-1}$ میکرون بر ثانیه نسبت A_C/A_T به سمت صفر میل کرده درحالی که برای سرعتهای کششی کمتر از $0/01$ میکرون بر ثانیه این نسبت حتی به بیشتر از ۲ تا ۳ خواهد رسید.



شکل ۱۳: نمایش شماتیک چگونگی توزیع و موقعیت نواحی خوردگی بین دانه‌ای، شکست مکانیکی نرم و شکست تردکلیواژ بر روی سطوح مقطع شکست نمونه‌های آزمایش شده تحت شرایط خوردگی تنشی.



شکل ۱۴ : تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح مقطع شکست شامل سه ناحیه خوردگی بین دانه‌ای ، شکست ترد کلیواژ و شکست نرم مکانیکی ، محلول مورد استفاده : محلول پایه سرعت کشش : $3/3 \times 10^{-1}$ میکرون بر ثانیه

در رابطه با نقش محیط خورنده و یا سموم کاتدی موجود در محلول پایه بر وسعت هریک از نواحی شکست ، نتایج حاصل از مطالعه و بررسی سطوح مقطع شکست نمونه‌ها را می‌توان بصورت زیر خلاصه نمود .
 اضافه شدن 25 ppm آرسنیک به محلول پایه ، کاهش وسعت نواحی خوردگی بین دانه‌ای و شکست ترد کلیواژ و متعاقباً " افزایش وسعت منطقه شکست مکانیکی نرم را در تمام سرعتهای کشش به همراه دارد .
 همچنین ملاحظه گردید که ، در مقایسه با محلول پایه ، سرعت کششی که نسبت A_C/A_T به سمت صفر میل می‌کند به مراتب کمتر می‌باشد .

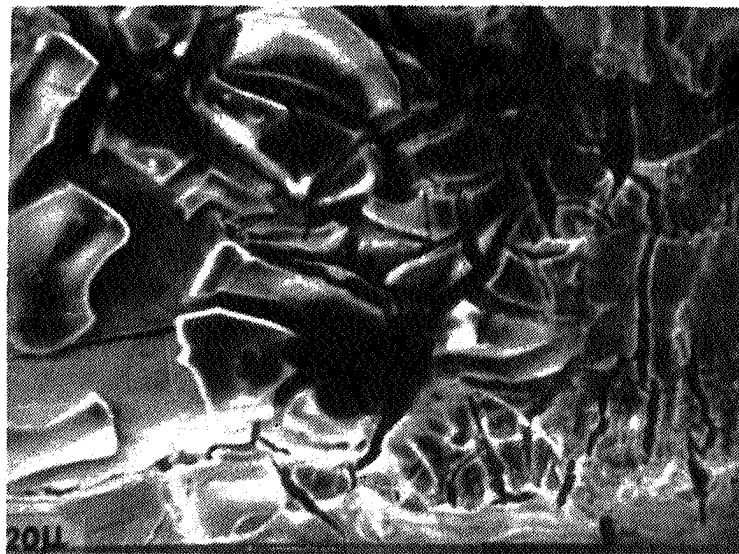
نتایج حاصل از بررسی سطوح مقطع شکست نمونه‌های آزمایش شده در غلظت‌های مختلف آرسنیک و سرعت کشش ثابت $3/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه نشان داد که، با افزایش غلظت آرسنیک و سرعت نواحی خوردگی بین دانه‌ای (A_I) و شکست ترد کلیواژ (A_C) شدیداً "افت کرده و بجای آن وسعت منطقه شکست مکانیکی نرم (A_D) افزایش یافته است. همچنین بر روی سطوح مقطع شکست نمونه‌هایی که برای مدت زمان طولانی در تماس با محلول پایه محتوی غلظت کم آرسنیک و یا برای مدت زمان کوتاه در تماس با محلول پایه حاوی غلظت زیاد آرسنیک بودند، رسوبات سیاه رنگی ملاحظه گردید (شکل ۱۵). این رسوبات که از قابلیت چسبندگی بالایی بر روی نمونه‌ها برخوردار بود و به سادگی امکان جدا سازی آنها از روی نمونه‌ها میسر نبود توسط TEDAX آنالیز شده و مشخص گردید که عمدتاً "ترکیبات غنی از آرسنیک می باشد. در رابطه با نقش پلاتین بر روی ساختار میکروسکوپی سطوح مقطع شکست، بطور کلی می توان گفت که اضافه شدن این جزء به محلول پایه افزایش شدید خوردگی بین دانه‌ای را به همراه دارد. در سرعت‌های کشش متوسط و با انظیر سرعت کششی بیشتر از $0/1$ میکرون بر ثانیه و غلظت‌های کم پلاتین نظیر 25ppm ، حضور پلاتین نه تنها وسعت ناحیه خوردگی بین دانه‌ای بلکه منطقه مربوط به شکست ترد کلیواژ را نیز بطور قابل ملاحظه‌ای وسیع‌تر می نماید. تحت شرایط فوق و در مقایسه با محلول پایه، ملاحظه گردید که برخلاف آرسنیک، سرعت کششی که بالاتر از آن نسبت A_C/A_I به سمت صفر میل می کند افزایش یافته است، در غلظت‌های زیاد پلاتین، نظیر بیشتر از 100ppm و یا سرعت‌های کشش کم نظیر کمتر از $3/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه، سطح نمونه‌ها شدیداً "خورده شده بنحوی که ذرات ریز فلزی همراه با رسوبات سیاه رنگ تشکیل شده بر روی نمونه‌ها از سطح آنها جدا شده و بداخل محلول ریخته می شوند. تحت چنین شرایطی ملاحظه گردید که، وسعت ناحیه شکست ترد کلیواژ مجدداً "کاهش یافته است. همچنین، سطوح نمونه‌های

آزمایش شده در سرعتهای کشش کم و متوسط و یا غلظتهای متوسط تا زیاد پلاتین از رسوبات سیاه رنگی پوشیده شده که به سمافگی از سطح نمونه جدامی شوند. بعلاوه ، بر روی سطوح مقطع شکست نواحی نسبتاً وسیع که مشابه بالجن های خشک شده و ترک خورده بودند ملاحظه گردید (شکل ۱۶) مطالعاتی که توسط EDAX بر روی نواحی رسوبی (سطوح جانبی و سطح مقطع شکست) انجام گرفت ، وجود ترکیبات غنی از پلاتین را در این نواحی به اثبات رسانید.



شکل ۱۵ : تصویر میکروسکوپی الکترونی از رسوبات ضخیم و غنی از آرسنیک که بر روی سطح نمونه خوردگی تنشی تشکیل شده و ترک خورده اند .
 محلول : محلول پایه حاوی 500ppm آرسنیک
 سرعت کشش : $3/3 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه

در خصوص نقش سلینیوم بر روی وسعت نواحی مختلف شکست در نمونه های آزمایش شده تحت شرایط خوردگی تنشی ، شایان ذکر است که ، این امر بستگی شدید به غلظت سلینیوم در محلول پایه دارد. بدین صورت که ، اضافه شدن در حدود $25ppm$ سلینیوم به محلول پایه وسعت ناحیه شکست ترد کلیواژ (A_c) را در تمام سرعت های کشش افزایش و از آن شکست مکانیکی نرم (A_D) را کاهش می دهد. در حالی که ، در وسعت ناحیه خوردگی بین دانه های (A_I) چندان تغییرات قابل ملاحظه ای به وجود نمی آورد. معینا ، ملاحظه گردید که در مقایسه با محلول پایه ، در سرعت های کشش کم وسعت ناحیه خوردگی بین دانه های (A_I) تا حدودی کاهش یافته است .

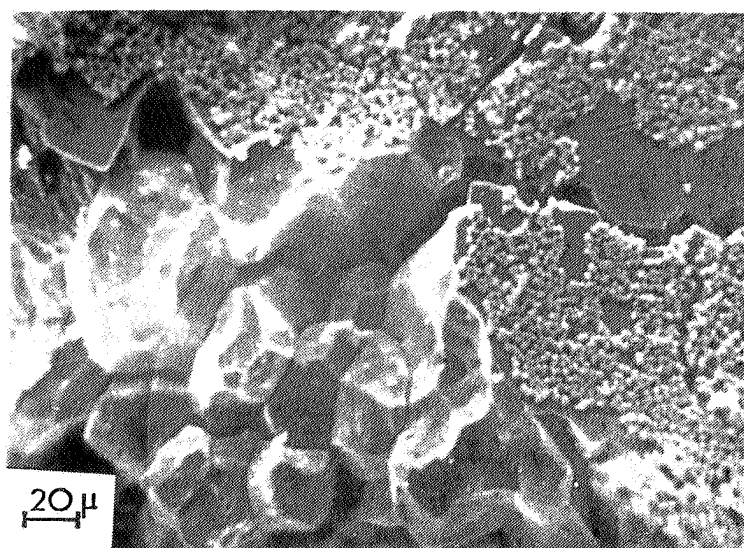


شکل ۱۶ : تصویر میکروسکوپی الکترونی از رسوبات غنی از پلاتین تشکیل شده بر روی سطوح نمونه های خوردگی تنشی. محلول، محلول پایه حاوی $1000ppm$ پلاتین. سرعت کشش ، $8/3 \times 10^{-3}$ میکرون بر ثانیه .

بررسی و مطالعه دقیقتر ساختار میکروسکوپی سطوح مقطع شکست نمونه‌های آزمون شده در سرعت‌های گشش مختلف و در محلول پایه حاوی 25ppm سلنیوم، مشخص نمود که، سرعت گششی که نسبت A_C/A_I به سمت صفر میل می‌کند در مقایسه با محلول پایه بی‌شتری می‌باشد. همچنین ملاحظه گردید که، اضافه شدن 25ppm سلنیوم به محلول پایه موجب افزایش سرعت گششی می‌شود که در سرعت‌های گششی کمتر از آن ناحیه شکست مکانیکی نرم در مرکز نمونه کاملاً از بین می‌رود.

افزایش غلظت سلنیوم نقشی مشابه با آرسنیک بر روی ساختار میکروسکوپی سطح مقطع شکست از خود نشان داد. بدین ترتیب که، در یک سرعت گشش ثابت نظیر $3/4 \times 10^{-2}$ میکرون بر ثانیه، با اضافه شدن غلظت سلنیوم وسعت ناحیه شکست مکانیکی نرم افزایش یافته در حالی که مناطق خوردگی بین دانه‌ای و شکست ترد کلیواژ محدودتر می‌گردند.

بررسی و مطالعه دقیق سطوح و همچنین سطوح مقطع شکست نمونه‌ها نشان داد که، در سرعت‌های گشش خیلی کم و یا در غلظت‌های بالای سلنیوم، رسوبات قرمز رنگ سلنیوم بصورت ذرات ریز پراکنده بر روی سطوح نمونه‌ها تشکیل می‌شود (شکل ۱۷). قسمت عمده این رسوبات به سادگی از روی سطوح نمونه‌ها جدا شده و وارد محلول می‌شوند. شدت و وسعت تشکیل رسوبات سلنیوم بر روی نمونه‌های آزمون شده در محلول‌های رقیق و زمان‌های طولانی کم‌تر از نمونه‌های آزمون شده در محلول‌های غلیظ ولی زمان‌های کوتاه ملاحظه گردید. به بیان دیگر، نقش غلظت سلنیوم در محلول پایه بر تشکیل رسوبات آن به مراتب بیشتر از نقش زمان غوطه‌وری در محلول تشخیص داده شد.



شکل ۱۷ : تصویر میکروسکوپی الکترونی از رسوبات سلنیوم

تشکیل شده بر روی سطوح نمونه های غوطه وری .

محلول : محلول پایه حاوی 100ppm سلنیوم .

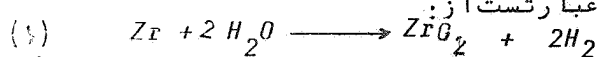
زمان غوطه وری : ۷۲ ساعت

بحث و نتیجه گیری

الف- محلول پایه

زیرکونیوم و آلیاژهای آن جزء گروه فلزات و آلیاژهای غیر فعال و یا پاسیو^۱ می باشند. پاسیویته آنها ناشی از تشکیل فیلم (پوسته) دی اکسید زیرکونیم (ZrO_2) بوده که با قرار گرفتن زیرکونیوم در آتمسفر و یا محیط های آبی بر روی آن تشکیل می شود.

واکنش اصلی در این رابطه عبارتست از:



در همین مورد، نمودار $E-pH$ پوریه برای سیستم $Zr-H_2O$ نیز تشکیل فیلم غیرفعال اکسیدی را تایید می نماید. این فیلم در محدوده وسیعی از pH و پتانسیل بر روی زیرکونیوم و آلیاژهای آن پایدار می باشد.

گفته شده است که، کاهش مقاومت خوردگی زیرکونیوم و آلیاژهای آن در محلولهای حاوی اسید کلریدریک ناشی از حضور یونهای کلرید (Cl^-) در محلول می باشد [۱]. نقش یونهای کلرید در رابطه با فیلم پاسیو توسط Scully و Adepoju [۱۴] بطور دقیق مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. گرچه تحقیقات مزبور صرفاً "در ارتباط با آلیاژهای تیتانیم می باشد، ولی اعتقاد بر این است که نقش یونهای کلرید در خوردگی تنش آلیاژهای تیتانیم و زیرکالوی [۱] و [۱۱] یکسان می باشد. نقش یونهای کلرید احتمالاً "عبارتست از، کمک کردن به شکسته شدن فیلم سطحی در مرز دانه ها و بنا بر این آند ساختن آنها در مقایسه با بقیه نمونه، بدین ترتیب انحلال آندی در امتداد مرز دانه ها تشدید می شود. در رابطه با نمونه های زیرکالوی ۲- غوطه ور شده در محلول $CH_3OH/0.4\%HCl$ (بدون تنش)، اعتقاد بر این است که، شکسته شدن فیلم پاسیومی توان ناشی از وجود یونهای کلرید در محلول، در اثر تنشهای باقیمانده و یا هردو باشد.

نتایج به دست آمده از آزمایشات انجام گرفته در محلول پایه نشان می دهند که، نمونه های بدون تنش غوطه ور شده در محلول بصورت بین دانه ای خورده می شوند (شکل های ۹-۱۱). در واقع، با قرار گرفتن زیرکالوی ۲- در محلول $CH_3OH/0.4\%HCl$ ، فیلم پاسیو در مرز دانه ها توسط یک عامل شیمیائی، مکانیکی و یا هردو شکسته شده، آنگاه یک واکنش شیمیائی - الکتروشیمیائی بین محیط و فلز عاری از فیلم انجام گرفته که نتیجه آن خوردگی بین دانه ای خواهد بود.

مطالعات انجام گرفته بر روی آلیاژ زیرکالوی ۲- [۱] و [۲] مؤید بر حضور ترکیبات بین فلزی $Zr-Fe-Ni$ و $Zr-Fe-Cr$ در مرز دانه‌ها می باشد. همچنین گزارش شده است که حضور ترکیبات بین فلزی مزبور موجب می شوند که انحلال آندی زیرکالوی ۲- عمدتاً " در مرز دانه‌ها متمرکز گردد. متمرکز شدن انحلال آندی در مرزهای غنی از ترکیبات بین فلزی، به پیل‌های گالوانیکی موضعی تشکیل شده بین زمینه آلفا و ترکیبات مزبور نسبت داده می شود.

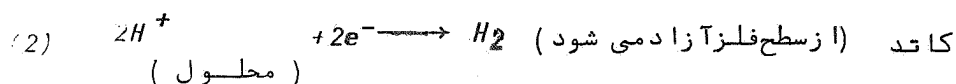
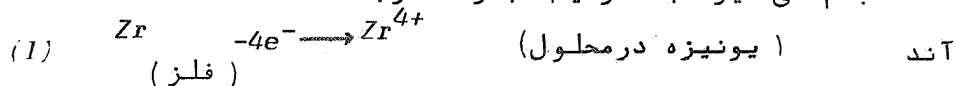
نقش تنش بر سرعت پیشرفت خوردگی بین دانه‌ای به داخل فلز، همچنین وسعت ناحیه خوردگی بین دانه‌ای از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گفته شده است که، با اعمال تنش فیلم پایوباشدت بیشتری در امتداد مرز دانه‌ها شکسته می شود [۱۵] و [۱۶] بدین ترتیب، خوردگی در محل‌های مزبور، یعنی مرز دانه‌ها، متمرکزتر می گردد. تحت شرایط فوق، اگر یک شرایط تعادل مناسبی بین سرعت انحلال آندی در مرز دانه‌ها و سرعت پاسیون شدن مجدد فلز (ناشی از واکنشهای شیمیائی - الکتروشیمیائی بین محیط ونواحی عاری از فیلم) در نواحی مزبور وجود داشته باشد، انحلال آندی تشدید شده توسط تنش حاصل می شود.

این امر موجب می شود که وسعت ناحیه خوردگی بین دانه‌ای بر روی سطوح مقطع شکست نمونه‌های خوردگی تنشی در مقایسه با وسعت منطقه خوردگی بین دانه‌ای در نمونه‌های غوطه‌وری (بدون تنش) که برای زمان یکسان در تماس با محلول بوده‌اند بیشتر باشد. مطالعات میکروسکوپی و مقایسه وسعت نواحی انحلال آندی بین دانه‌ای در هر دو نوع نمونه (غوطه‌وری و خوردگی تنشی) نشان داد که اعمال تنش موجب افزایش عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای می شود. به بیان دیگر، اعمال تنش موجب تشدید انحلال آندی بین دانه‌ای آلیاژ زیرکالوی ۲- می گردد. همچنین ملاحظه گردید که، تاثیر تنش در خوردگی بین دانه‌ای شدیداً " بستگی به سرعت اعمال تنش و یا سرعت کشش دارد. بدین صورت که، در سرعت‌های کشش بالا، این اثر کم بوده و با کاهش سرعت

کشش افزایش می یابد. ازسوی دیگر در سرعت های کشش خیلی کم، مجدداً اثر تنش بر افزایش خوردگی بین دانه های کاهش خواهد یافت. نتایج حاصل از انجام آزمایشات خوردگی تنشی در محلول پایه نشان می دهند که، نقش تنش نه تنها تشدید نمودن انحلال آندی و افزایش وسعت منطقه خوردگی بین دانه های است، بلکه شرایط لازم برای به وجود آمدن شکست ترد کلیواژ را نیز فراهم می کند. بدین ترتیب که، سطوح مقطع شکست نمونه های خوردگی تنشی حاوی سه ناحیه می باشد. خوردگی بین دانه های در لبه ها، شکست نرم مکانیکی در مغز نمونه و شکست ترد کلیواژ در حد فاصل دو ناحیه مزبور (شکلهای ۱۳ و ۱۴). همچنین ملاحظه گردید که، با کاهش سرعت کشش وسعت ناحیه شکست ترد کلیواژ مرتباً "افزایش یافته و در عوض از وسعت منطقه شکست مکانیکی نرم در مغز نمونه کاسته می شود. در سرعت های کششی خیلی کم نظیر کمتر از ۰/۰۱ میکرون بر ثانیه سطح مقطع شکست نمونه های خوردگی تنشی عملاً شامل انحلال آندی بین دانه های و شکست ترد کلیواژ می باشد. تحت شرایط فوق، شکست مکانیکی نرم منحصراً "محدوده تعداد معدودی از نواحی پراکنده در سطح مقطع شکست می باشد.

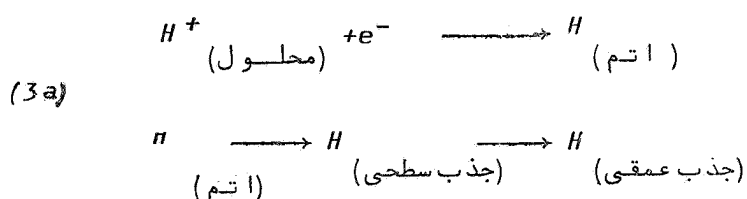
در رابطه با علت شکست ترد کلیواژ نظرات مختلفی وجود دارد. برخی [۳] و [۱] معتقدند که این امر احتمالاً ناشی از جذب اجزاء فعال محیط در محلهای تحت تنش و تغییر شکل پلاستیک یافته است. در حالی که، گروهی [۱۰] و [۶] احتمال تردی هیدروژنی را مطرح می نمایند.

در محیط های هیدروژن دار نظیر محلول های آبی و یا الکل متیلیک با شکسته شدن فیلم پاسیو در مرز دانه ها، واکنش های آندی و کاتدی که انجام می گیرند به ترتیب عبارتند از:

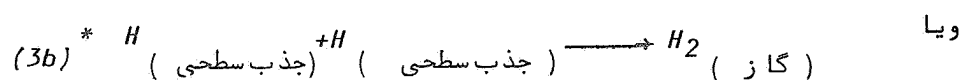
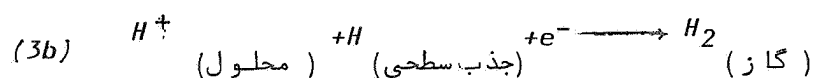


واکنش کاتدی ، ۳ ، معمولاً طی دو مرحله انجام می گیرد. بدین صورت. که معمولاً یک مرحله واسطه‌ای وجود دارد که طی آن هیدروژن اتمی حاصل ابتدا جذب سطحی شده و سپس در صدی از آن جذب عمقی می گردد. به صورت زیر :

مرحله ۱ یا مرحله واسطه‌ای



مرحله ۲



بطور کلی گفته شده است که ، در حدود ۳ الی ۵ درصد هیدروژن اتمی حاصل از مرحله 1 ، 3a ، توسط زیرکالوی جذب عمقی می گردد [۱۷] . این امر به دو صورت امکانپذیر است . یکی توسط دیفوزیون و دیگری با رسوب کردن بر روی نا بجا ئیها و ایجاد اتمسفر کاترل . در روش دوم نا بجا ئیهای متحرک هیدروژن رسوب یافته بر روی خود را بمراتب سریعتر از سرعت پیش بینی شده توسط دیفوزیون به داخل فلز منتقل می کنند . هیدروژن جذب شده توسط زیرکالوی وارد شبکه فلزی شده و تردی هیدروژنی را موجب می شود .

با عنایت به نتایج به دست آمده از تاثیر همزمان اعمال

تنشهای کششی یک بعدی و شارژ هیدروژن به کمک جریان و پتانسیلهای کاتدی بر روی آهن، توسط Beck و همکاران [۱۸] گزارش شده است که، اعمال تنش کششی غلظت هیدروژن اتمی جذب عمقی شده را افزایش می دهد. این امر به افزایش قطرفضا های خالی بین نشینی موجود در شبکه های کریستالی که اتمهای هیدروژن در داخل آنها قرار می گیرند نسبت داده شده است. به عبارت دیگر، Beck و همکاران او معتقدند که افزایش غلظت هیدروژن اتمی جذب عمقی شده توسط فلزات تحت تنش کششی، عمدتاً "ناشی از افزایش حد حلالیت هیدروژن در اثر اعمال تنش می باشد."

گرچه نقش دقیق هیدروژن در تردی هیدروژنی هنوز بطور کامل روشن نیست ولی عقیده بر این است که، هیدروژن جذب شده توسط شبکه کریستالی فلزنا بجا ئیهای فعال را تحت تاثیر قرار داده و قفل شدن آنها را موجب می گردد. همچنین گفته شده است که هیدروژن می تواند به ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته در جلوی ترک در حال پیشروی نفوذ کرده و بر روی صفحات لغزش تشکیل هیدرید دهد. بدین ترتیب تنش برشی (τ) افزایش یافته و در نتیجه نسبت تنش شکست کلیواژ (δ_c) به تنش برشی (τ) کاهش می یابد. نتیجه حاصل عبارتست از شروع و اشاعه شکست ترد بر روی صفحات کلیواژ. این نوع شکست، به شکست ترد کلیواژ موسوم است. گزارش شده است که، سرعت پیشرفت ترکهای حاصل از شکست ترد کلیواژ در زیر کالوی بین ۲۰ الی ۴۰ میکرون بر ثانیه می باشد [۱] و [۹]. سرعت مزبور حداقل سه برابر سرعت اشاعه ترکهای بین دانه های می باشد. گرچه گفته شده است که [۲۰]، در فلزاتی که خوردگی تنشی آنها توأم با شکست ترد کلیواژ می باشد، ترکهای شروع شده می توانند تا خارج از ناحیه ترد شده توسط هیدروژن پیشرفت کنند ولی عقیده بر این است که مسافت طی شده توسط ترک حاصل از شکست ترد کلیواژ نه تنها مستقل از وسعت ناحیه غنی از هیدروژن نخواهد بود، بلکه در ارتباط مستقیم با آن می باشد.

از اینرو گفته می شود که، در یک سرعت کشش ثابت و یا تحت تنش ثابت، افزایش هیدروژن جذب شده توسط فلز در ضمن انحلال آندی بین دانه‌ای، افزایش سرعت پیشرفت ترک حاصل از خوردگی تنشی را موجب می شود. این پدیده همراه است با کاهش استحکام کششی و کرنش شکست.

ب- محلولهای پایه حاوی سموم کاتدی

در رابطه با نقش ترکیب شیمیایی محلول و حضور اجزاء اکتیو و پاسیوکننده بر حساسیت فلز نسبت به خوردگی تنشی گفته شده است که [۲۱]، نسبت عوامل اکتیو به پاسیوکننده " R " در ناحیه انتهایی ترک تحت تنش فاکتور تعیین کننده برای ایجاد و اشاعه خوردگی تنشی می باشد. بطور کلی، همواره نسبتی از اجزاء اکتیو به پاسیوکننده " R " وجود دارد که، در نسبتهای بیشتر از آن شکست ترد ناشی از خوردگی تنشی امکانپذیر می باشد. اضافه شدن اجزاء اکتیو و پاسیوکننده به محلول می تواند نسبت R را به سمت شرایط به ترتیب اکتیو و پاسیو تر تغییر دهد. در نتیجه حساسیت فلز نسبت به خوردگی تنشی به ترتیب افزایش و یا کاهش یابد.

برای سیستم های فلز- محلول نظیر آلیاژهای تیتانیم و زیر کالوی در محلولهای متانولیک و یا آبی که گفته می شود هیدروژن نقش مهمی را در رابطه با خوردگی تنشی بازی می کند [۶] و [۷] و [۱۴] و [۲۰] و [۲۲]، زمان پاسیو شدن مجدد از اهمیت ویژه ای برخوردار است. زیرا، جذب و نفوذ هیدروژن به داخل فلز در همین پریود زمانی انجام می گیرد. بنا بر این، جذب و نفوذ هیدروژن به داخل فلز در نتیجه حصول غلظت مشخصی از آن در جلوی ترک خوردگی بین دانه‌ای در حال پیشروی به منظور تردی موضعی بستگی به سرعت تشکیل فیلم پاسیو دارد. سرعت تشکیل فیلم پاسیو، مستقیماً بستگی به حضور و غلظت اجزاء اکتیو و پاسیوکننده در محلول خواهد داشت. اضافه شدن اجزاء اکتیوکننده به محلول موجب تاخیر در تشکیل فیلم پاسیو و افزایش سرعت ورود هیدروژن به داخل فلز می شود. بدین ترتیب، حساسیت فلز نسبت

به خوردگی تنشی را افزایش می دهند. این امر تا زمانی امکانپذیر است که سرعت پیشرفت خوردگی بین دانه های ناشی از انحلال آندی (یا انحلال آندی شدید شده توسط تنش) به داخل فلز بیشتر از سرعت انتقال هیدروژن به داخل فلز نباشد. از سوی دیگر حضور اجزای پایسیوکننده در محلول، موجب تسریع تشکیل فیلم پایسیو و کاهش سرعت ورود هیدروژن به داخل فلز شده و بدین ترتیب حساسیت فلز به خوردگی تنشی را کاهش می دهد.

۱- محلول پایه حاوی آرسنیک ($CH_3OH/0.4\%HCl+As$)

نتایج به دست آمده از آزمایشات خوردگی و خوردگی تنشی انجام گرفته در محلول پایه و محلول پایه حاوی غلظتهای مختلف آرسنیک نشان می دهد که، حضور آرسنیک در محلول موجب کاهش خوردگی و همچنین خوردگی تنشی زیر کالوی ۲- می گردد. بعلاوه افزایش غلظت آرسنیک در محلول، کاهش بیشتر خوردگی و خوردگی تنشی را به همراه خواهد داشت. کاهش خوردگی با افت کاهش وزن (جدول ۱) و کاهش حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه های (شکلهای ۱۱ و ۱۲) مشخص گردید. کاهش حساسیت نسبت به خوردگی تنشی با افزایش وسعت منطقه شکست مکانیکی نرم و کاهش وسعت نواحی شکست ترد کلیواژ و بین دانه های معین گردید. این امر موجب کاهش سرعت اشاعه ترک (شکلهای ۸ و ۵) و افزایش استحکام کشش (شکلهای ۳ و ۶) و کرنش شکست (شکلهای ۴ و ۷) گردید.

گرچه آرسنیک جزء گروه عناصری است که بعنوان سموم کاتدی شناخته شده است و انتظار می رود که در مواردی که تردی هیدروژنی عامل شکست باشد، حساسیت نسبت به خوردگی تنشی را تشدید کند ولی همانگونه که ملاحظه می شود، در رابطه با زیر کالوی ۲- در محلول الکلی اسید کلریدریک تاثير معکوس از خود نشان داده است. همانگونه که در بررسی میکروسکوپی سطوح و سطوح مقطع شکست اشاره شد، بر روی نمونه های در تماس با محلول پایه حاوی آرسنیک فیلم نسبتاً ضخیم چسبنده و غنی از آرسنیک مشاهده شد (شکل ۱۵). احتمال تشکیل

این فیلم وضاحت آن با افزایش غلظت آرسنیک در محلول و یا افزایش زمان افزایش یافت. اعتقاد بر این است که فیلم مزبور بعنوان مانعی بر روی سطوح نمونه عمل کرده که از در تماس قرار گرفتن آن با محلول جلوگیری بعمل می آورد. بنا بر این واکنشهای خوردگی متوقف شده، خوردگی و همچنین خوردگی تنشی کاهش می یابد.

نشان داده شده است که [۲۳]، حضور آرسنیک بصورت آرسنیت سدیم در محلول اسید سولفوریک نفوذ هیدروژن به داخل فولادهای ساده کربنی را در حوالی پتانسیل خوردگی کاهش می دهد. این امر ناشی از احیاء آرسنیت سدیم به اتمهای آرسنیک و رسوب آنها بر روی سطح فلز شناخته شده است. بدین ترتیب، آرسنیک (و یا آرسنیت سدیم) در شرایط مزبور بعنوان مانعت کننده برای واکنش احیاء هیدروژن عمل می کند. عملکرد ترکیبات آرسنیکی بعنوان مانعت کننده برای واکنشهای آزاد شدن و جذب هیدروژن و در نتیجه کاهش انحلال آندی فلز توسط محققین دیگری نیز [۲۴] نشان داده شده است. علت این امر به جذب سطحی اجزائی از محیط نظیر اتمهای عنصر آرسنیک بر روی سطح فلز و یا تشکیل ترکیبات غنی از آرسنیک بر روی سطح فلز و در نتیجه افزایش پتانسیل اضافی لازم برای آزاد شدن و جذب هیدروژن نسبت داده شده است.

۲ - محلول پایه حاوی پلاتین ($CH_3OH/0.4\%HCl+Pt$)

بطور کلی، حضور پلاتین در محلول پایه افزایش خوردگی و افزایش حساسیت نسبت به شکست تحت تاثیر همزمان تنش و خوردگی را موجب می گردد. افزایش خوردگی با افزایش کاهش وزن (جدول ۲) و افزایش حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه های (شکلهای ۱۱ و ۱۲) مشخص گردید. از آنجائی که دانسیته جریان تبادل احیاء هیدروژن بر روی پلاتین زیاد می باشد ($i_{OH+H_2} = 10^{-3} \text{ amp/Cm}^2$ در محلول $1N HCl$) افزایش سرعت خوردگی زیر کالوی -۲ در حضور پلاتین در محلول انتظار می رود. همچنین پتانسیل اضافی احیاء هیدروژن بر روی پلاتین کم

بوده و از این رو، احیاء و دشارژ شدن یونهای هیدروژن بر روی نمونه‌های زیرکالوی -۲ که سطوح آن توسط اتمهای پلاتین پوشیده شده است به سادگی امکانپذیر می‌باشد. این امر نیز موجب افزایش انحلال آندی و در نتیجه افزایش کاهش وزن و حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای خواهد شد. افزایش حساسیت نسبت به شکست تحت تاثیر همزمان تنش و خوردگی با افزایش سرعت اشاعه ترک (شکل‌های ۸ و ۵) و کاهش استحکام کششی (شکل‌های ۶ و ۳) و کرنش شکست (شکل‌های ۷ و ۴) همراه بود. نقش پلاتین بر ساختمان میکروسکوپی سطح مقطع شکست مستقیماً " در ارتباط با غلظت پلاتین در محلول و سرعت کشش بکار گرفته شده می‌باشد. بدین صورت که در غلظتهای کم (نظیر 25ppm) و سرعت‌های کشش متوسط تا زیاد (بیشتر از ۱/۰ میکرون بر ثانیه) وسعت نواحی خوردگی بین دانه‌ای و شکست ترد کلیواژ افزایش یافته و در عوض ناحیه شکست مکانیکی نرم محدودتر می‌شود. از سوی دیگر، در غلظتهای متوسط و زیاد پلاتین (بیشتر از 500ppm) و یا سرعت‌های کشش کم (در محدوده ۱/۰-۰/۵ میکرون بر ثانیه) از وسعت ناحیه شکست مکانیکی نرم در مغز نمونه کاسته شده است، در حالی که شکست ترد کلیواژ تغییرات قابل ملاحظه‌ای از خود نشان نداده است. بعلاوه ملاحظه گردید که در شرایط فوق، ضخامت نسبتاً " قابل توجهی از نمونه تحت تاثیر خوردگی بین دانه‌ای قرار گرفته است.

آنچه در رابطه با چگونگی رفتار خوردگی تنشی زیرکالوی -۲ در محلول پایه حاوی پلاتین بنظر می‌رسد این است که، تحت شرایط فوق هم واکنش انحلال آندی تسریع شده و هم جذب و نفوذ هیدروژن به داخل فلز افزایش یافته است. منتهی، افزایش نسبی هر کدام بستگی به پارامترهای مختلفی دارد که از آن جمله می‌توان، غلظت پلاتین در محلول و سرعت کشش را نام برد. بدین ترتیب که، در غلظتهای کم (نظیر 25ppm) و سرعت‌های کشش متوسط تا زیاد (بیشتر از ۱/۰ میکرون بر ثانیه) سرعت نفوذ هیدروژن به داخل فلز بیشتر از سرعت پیشرفت

ترکهای بین دانه‌ای بوده و از اینرو، امکان تشکیل منطقه غنی از هیدروژن در ناحیه تعییر شکل پلاستیک یافته میسر می باشد. تحت شرایط فوق، حضور پلاتین در محلول افزایش وسعت ناحیه شکست ترد کلیواژ را موجب می گردد. از سوی دیگر، در غلظتهای متوسط و زیاد پلاتین (بیشتر از 500ppm) ویاسرعتهای کشش کم (در محدوده ۰/۰۱ میکرون بر ثانیه) سرعت پیشرفت خوردگی بین دانه‌ای بیشتر از سرعت نفوذ هیدروژن به داخل فلز بوده و از اینرو امکان حصول منطقه غنی از هیدروژن در جلوی ترک در حال پیشروی به داخل فلز و بنا بر این ایجاد شرایط لازم برای شکست ترد کلیواژ فراهم نمی گردد. تحت شرایط فوق، قسمت عمده‌ای از فلز تحت تاثیر انحلال آندی بین دانه‌ای قرار گرفته و با کاهش سطح مقطع، تنش اعمال شده بر روی نمونه از تنش شکست زیادتر شده و در نتیجه نمونه بصورت مکانیکی شکسته می شود. اعتقاد بر این است که، نقش پلاتین در محلول پایه برخوردگی تنشی زیر کالوی - ۲ مشابه با اثرات اعمال جریان ویا پتانسیل های آندی می باشد. با عنایت به نتایج به دست آمده از اثرات پتانسیلهای آندی و کاتدی اعمال شده بر روی خوردگی تنشی آلیاژ زیر کالوی - ۲ در محلول پایه [۷] و [۹] گفته شده است که، حصول شکست ترد کلیواژ مستلزم داشتن غلظت مشخصی از هیدروژن در ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته در جلوی ترک بین دانه‌ای در حال پیشروی به داخل فلز می باشد. اعمال پتانسیل ویا جریانهای آندی، هم واکنش انحلال آندی بین دانه‌ای و هم نفوذ هیدروژن به داخل فلز را افزایش می دهد. معینا، در پتانسیلها و جریانهای آندی کم، هیدروژن در مقایسه با انحلال آندی بین دانه‌ای با سرعت بیشتری به داخل فلز نفوذ کرده و از اینرو، وجود آمدن ناحیه‌ای غنی از هیدروژن در جلوی ترک بین دانه‌ای در ل پیشروی به داخل فلز فراهم شده و شرایط مناسب برای ایجاد شکست ترد کلیواژ به وجود می آید. برعکس، در پتانسیلها و جریانهای آندی زیاد، قبل از اینکه هیدروژن فرصت نفوذ کردن به داخل فلز را داشته باشد،

خوردگی بین دانه‌ای ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته توسط تنش را پیموده. سطح مقطع نمونه را آنقدر کاهش داده که شکست مکانیکی نرم موجب می شود.

۳- محلول پایه حاوی سelenium ($CH_3OH/0.4\%HCl+Se$) اضافه شدن سelenium به محلول پایه اثراتی کاملاً متفاو با اثرات آرسنیک و پلاتین برخوردارگی و خوردگی تنش زیرکالوی - ۲ را موجب گردید. بدین صورت که، درحالی که اضافه شدن 25ppm سelenium به محلول پایه اثرات قابل ملاحظه‌ای برخوردارگی که شامل کاهش وزن (جدول ۳) و حداکثر عمق نفوذ خوردگی بین دانه‌ای است شکل (۱۱)، به وجود نیامد، خوردگی تنش را شدیداً تحت تأثیر قرار داد. تأثیر فوق برخوردارگی تنش با افزایش سرعت اشاعه ترک (شکل ۸) کاهش استحکام کششی (شکل ۶) و کاهش کرنش شکست (شکل ۷) همراه بود. بعلاوه، تحت شرایط فوق، وسعت ناحیه شکست ترد کلیواژ شدیدا افزایش یافته و درازای آن وسعت منطقه شکست مکانیکی نرم از خود کاهش نشان داد. در این حالت، ناحیه خوردگی بین دانه‌ای تغییرات چندان محسوسی از خود نشان نداد. اعتقاد بر این است که، افزایش حساسیت زیرکالوی - ۲ به خوردگی تنش در محلول پایه حاوی 25ppm سelenium احتمالاً ناشی از ایجاد یک ناحیه غنی از هیدروژن در جلوی ترک بین دانه‌ای در حال پیشروی به داخل فلز و در منطقه تحت تنش می باشد. در حمایت از این ادعا می توان به تحقیقات *Shreir* و *Radhakrishnan* [۲۵] اشاره کرد. آنها با عنایت به نتایج به دست آمده از تحقیقات خود گزارش کرده اند که، حضور سelenium موجب افزایش سرعت نفوذ هیدروژن به داخل فولاد در ضمن اسید شوئی آن می گردد. همچنین گزارش شده است که [۲۶]، اضافه شدن سelenium به محلول $CH_3OH/1\%HCl$ موجب افزایش شکست ترد کلیواژ حاصل بر روی سطح مقطع شکست آلیاژ تیتانیم می گردد.

افزایش غلظت سلیونیوم (100ppm و یا بیشتر) در محلول پایه اثری مشابه با آرسنیک به وجود می‌آورد. بدین ترتیب که، کاهش خوردگی (جدول ۳ و شکل ۱۲) و خوردگی تنشی (شکل‌های ۳ تا ۵) را موجب می‌گردد. به بیان دیگر، غلظتهای زیاد سلیونیوم در محلول نقش پاشیوکننده و یا حفاظت‌کننده را بازی می‌کند. با توجه به مطالعات میکروسکوپی انجام گرفته بر روی سطوح و سطوح مقطع شکست نمونه‌های خوردگی و خوردگی تنشی آزمایش شده در محلول‌های حاوی غلظتهای زیاد سلیونیوم بنظر می‌رسد که این امر ناشی از تشکیل یک لایه یا فیلم غنی از عنصر سلیونیوم بر روی سطوح نمونه‌ها باشد. فیلم مزبور می‌تواند بعنوان مانعی عمل کرده و از رسیدن و یا در تماس قرار گرفتن محلول با سطح فلز مانعت بعمل آورد. بدین ترتیب خوردگی و خوردگی تنشی کاهش می‌یابد. اثرات مشابهی نیز در رابطه با نقش سلیونیوم بر نفوذ هیدروژن در فولاد معمولی در محلول $0.1\% \text{H}_2\text{SO}_4$ گزارش شده [۲۵] است. بدین صورت که، حداکثر نفوذ هیدروژن به داخل فولاد در غلظت $2/1$ میلی گرم سلیونیوم در یک لیتر محلول اسید سولفوریک $0/1$ نرمال بوده و با افزایش غلظت سلیونیوم، نفوذ هیدروژن نیز کاهش یافته است.

مراجع

۹. محمد علی گل‌عذار، کنگره ملی خوردگی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، ۱۳۶۷

1. Cox, B., *Rev. Coating and Corrosion*, Vol.1, 1975.
2. Cox, B., *Atomic Energy of Canada Limited*, Report No. 3551.
3. Cox, B., *Corrosion*, Vol. 28, 1972.
4. De, P.K., Elayaperumal, K., and Balachandra, J., *Trans. of SAEST* 5,15, 1970.
5. Elayaperumal, K., De, P.K., and Balachandra, J., *Corrosion science*, Vol. 11, 1971.
6. Majumdar, P., and Scully, J.C., *Corrosion Science*, Vol. 19, 1979.
7. Majumdar, P., Golozar, M.A., and Scully, J.C., *Third inter. Conf. on Effect of Hydrogen on Behaviour of Mat.*, Jackson Lake Lodge, Wyoming, August 1980.
8. Golozar, M.A., *Ph.D. Thesis*, Dept. of Metallurgy, Leeds Univ., England, 1981.

10. Golozar, M.A., *To be Published in the Journal of Engineering.*
11. Radhakrishnan, T.P., and Shreir, L.L., *Elec, Chem. Acta*, 11, 1966.
12. McCright, *Effects of Environmental Species and Metallurgical Structure on the Hydrogen Entry Into Steel, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, NACE 5, Ed. Staehle, R.W.
13. Payer, H.H., Berry, W.E. and Boyd, W.K., *Stress Corrosion- New Approaches*, ASTM, STP, 610 Ed. Craige, Jr., H.L. 1975.
14. Scully, J.C., Adepoju, T.A., *Corrosion Science* vol, 17, 1977.
15. Parkins. R.N., *Br. Corr. J.*, 7, 15, 1972 .
16. Scully. J.C." *Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials*", *Int. Conf. Univ. of Surrey*, 4-7 April, 1977.
17. Greenfield, P., *"Zirconium in Nuclear Technology"*, Published by Mills & Boon Limited, London, 1972.

18. Beck. W., Bockris, J. McBreen, J. and Nonin. Li, *Proc, Royal, Soc., London.* 1966.
19. Cox. B., *Corr. No. 4,* 29, 1973.
20. Scully, J.C. and Powell, D.T., *Corr. Sci.,* 10, 1970.
21. Scully, J.C. Ed. " *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*", NATO. Brussels, 1971.
22. Scully, J.C. and Adepoju, T.A. *Ref,* 16. P. 496.
23. McCright, R.D. and Staehle, R.W., *J. Elec, Soc.,* 121, 1974.
24. Hudson, R.M. and Stragand, G.L., *Corrosion,* 18, 1962.
25. Radhakrishman, T.P., Shreir, L.L., *Elec. Chem. Acta,* 11, 1966.
26. Holms, P., *Research Report, Department of Metallurgy, Leeds Univ., England,* 1980.